

# ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О МАТЕРИАЛАХ

## 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Материалы, используемые в технике, подразделяют на электротехнические материалы, конструкционные и специального назначения.

*Электротехническими* называют материалы, обладающие определенными свойствами по отношению к электромагнитному полю и применяемые с учетом этих свойств. По поведению в магнитном поле электротехнические материалы подразделяют на *сильномагнитные* и *слабромагнитные* материалы. По поведению в электрическом поле материалы подразделяют на проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические материалы. *Проводниковыми* называют материалы, основным свойством которых является сильно выраженная электропроводность, т.е. они имеют высокую удельную электрическую проводимость при нормальной температуре. *Полупроводниковыми* называют материалы, которые по удельной проводимости являются промежуточными между проводниковыми и диэлектрическими материалами. Отличительным свойством этих материалов является зависимость удельной проводимости от концентрации и вида примесей, различных дефектов, а также от внешних энергетических воздействий (температуры, освещенности и т. п.). *Диэлектрическими* называют материалы, основным свойством которых является способность к поляризации и в которых возможно существование электростатического поля. Реальный диэлектрик тем ближе к идеальному диэлектрику, чем меньше его удельная проводимость и чем слабее выражены механизмы поляризации, связанные с рассеиванием электрической энергии и выделением теплоты.

Условно к проводникам относят материалы с удельным электрическим сопротивлением  $\rho < 10^{-5}$  Ом·м, а к диэлектрикам – материалы, у которых  $\rho > 10^8$  Ом·м. При этом надо отметить, что удельное сопротивление проводников может составлять  $10^{-8}$  Ом·м, а у диэлектриков превосходить  $10^{16}$  Ом·м. Удельное сопротивление полупроводников в зависимости от строения и состава материалов, а также от условий их эксплуатации может изменяться в пределах  $10^{-5} - 10^8$  Ом·м. Четкую границу между значениями удельного сопротивления разных классов материалов провести достаточно сложно. Например, многие полупроводники при низких температурах ведут себя подобно диэлектрикам. В то же время диэлектрики при сильном нагревании могут проявлять свойства полупроводников.

Для понимания механизма свойств материалов, а также причин старения необходимы знания их химического и фазового состава, атомной структуры и структурных дефектов. Совокупность научно-технических знаний о физико-химической природе, методах исследования и изготовления разных материалов составляет основу материаловедения. Успехи развития материаловедения позволяют переходить от использования уже известных материалов к целенаправленному созданию новых материалов с заранее заданными свойствами.

## 1.2. ВИДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Основными элементарными частицами, из которых построены все вещества, являются *протоны*, *нейтроны* и *электроны*. Из протонов и нейтронов состоят атомные ядра; электроны заполняют оболочки атома, компенсируя положительный заряд ядра.

### 1.2.1. Химическая связь в атоме водорода

Атом водорода состоит из одного протона и одного электрона. В простейшей планетарной модели атома этот электрон вращается по орбите вокруг ядра атома (рисунок 1.1, *а*). В квантовой механике движение электрона описывается волновой функцией, обладающей в изолированном атоме водорода сферической симметрией, так что заряд электрона диффузно распределен, образуя размытое облако (рисунок 1.1).

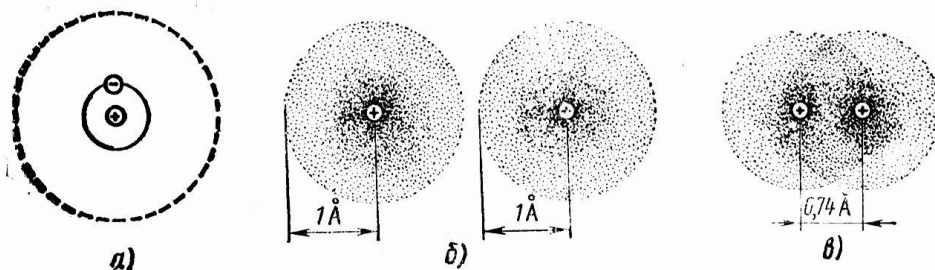


Рис. 1.2. Структура атома и молекулы водорода:

Рисунок 1.1 – Структура атома и молекулы водорода: *а* – простейшая планетарная модель водородного атома (пунктиром показана разрешенная, но не занятая электроном в невозбужденном состоянии атома, орбита); *б* – квантовомеханическая модель электронной структуры двух уединенных атомов водорода; *в* – то же, для молекулы водорода (точками показана плотность заряда электрона).

Воспользуемся приближенной моделью атома водорода. Графики зависимости потенциальной, кинетической и полной энергии от радиуса орбиты, на которой находится электрон, показан на рисунке 1.2. Отрицательная потенциальная энергия  $\mathcal{E}_П$  при нахождении электрона на определенной орбите графически изображается расстоянием по вертикали вниз до орбиты от верхнего горизонтального пунктира ( $\mathcal{E}=0$ ). Положительная кинетическая энергия электрона  $\mathcal{E}_К$  показана стрелкой, направленной вверх от орбиты. Полная энергия системы  $\mathcal{E}$  изображена стрелкой, направленной вниз от уровня  $\mathcal{E}=0$ .

В атоме разрешенными для электронов орбитами являются только те, на длине которых ( $2\pi r$ ) укладывается целое число длин волн де Бройля  $\lambda$ :

$$2\pi r = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.1)$$

Исходя из этого постулата, определим радиус стационарных орбит и соответствующие им энергетические уровни электронов:

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m Z e^2}, \quad (1.2)$$

$$\mathcal{E}_n = -\frac{m Z^2 e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (1.3)$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $Z$  – заряд ядра.

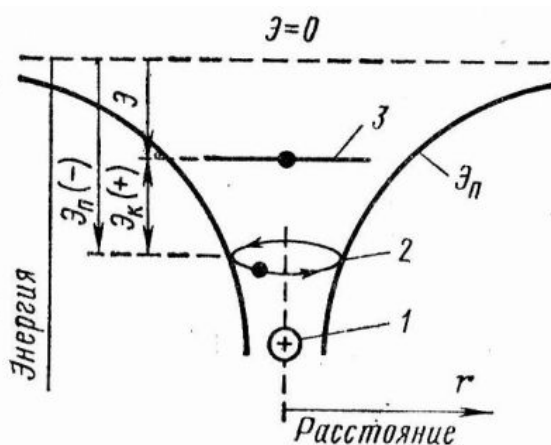
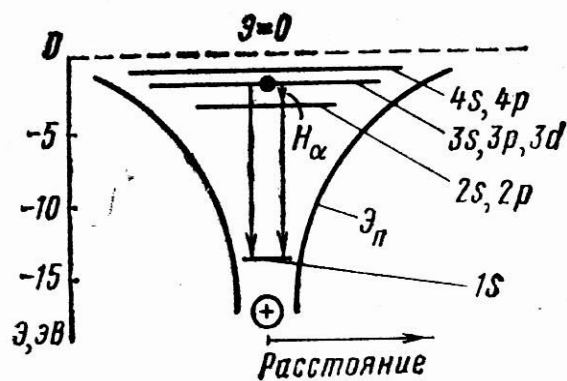


Рис. 1.2. Энергетические соотношения для простейшей модели атома водорода.

Рисунок 1.2 – Энергетические соотношения для простейшей модели атома водорода: 1 – ядро; 2 – орбита с электроном; 3 – энергетический уровень электрона.

Энергия электрона на любой из разрешенных орбит атома водорода, т. е. спектр разрешенных энергетических уровней, показан на рисунке 1.3, где уровни имеют соответственно спектроскопические обозначения, а атом находится в таком энергетическом состоянии, которое определяется нахождением электрона на третьем снизу энергетическом уровне. В соответствии с законом о минимуме потенциальной энергии системы электрон переходит в состояние наиболее низкой энергии либо одним скачком, либо последовательными переходами с задержками на промежуточных уровнях (оба случая изображены на рисунке 1.3). При переходах излучаются кванты энергии, равные разности энергий соответствующих уровней.



Диаг. 1.4 Энергетические уровни

Рисунок 1.3 – Энергетические уровни атома водорода.

Спектры уединенных атомов характеризуются вполне определенными линиями и называются линейчатыми. Дискретная (линейчатая) природа энергетического спектра изолированных атомов подтверждена многочисленными экспериментами по исследованию поглощения и излучения паров различных веществ, в том числе проведенными в лабораторных работах по оптике и квантовой механике.

Газы, жидкие и твердые тела могут состоять из атомов, молекул или ионов. Размеры атомов составляют величины порядка одного или нескольких ангстрем ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ). При сближении атомов до расстояния порядка нескольких ангстрем между ними проявляются силы взаимодействия. В зависимости от характера движения электронов в соседних атомах эти силы могут быть силами отталкивания или притяжения. В последнем случае атомы могут соединяться с выделением энергии, образуя устойчивые химические соединения. Электроны внутренних полностью заполненных оболочек прочно связаны с ядром и не участвуют в образовании химических связей. Химические свойства атомов определяются строением внешней, не полностью заполненной электронами оболочки. Электроны, находящиеся во внешней оболочке, называют валентными.

Различают несколько видов химической связи.

### 1.2.2. Гомеополярная (ковалентная) связь атомов.

При этой связи у веществ объединение атомов в молекулу достигается за счет электронов, которые становятся общими для пар атомов. Плотность отрицательно заряженного электронного облака между положительно заряженными ядрами наибольшая. Такую связь называют *гомеополярной* или *ковалентной*.

Перекрывание электронных облаков, приводящее к обобществлению электронов, не сводится к простому наложению друг на друга двух электронных орбит, а сопровождается существенным перераспределением электронной плотности и изменением энергии системы. При обобществлении электронов происходит стягивание электронных облаков в пространство между ядрами. Появление состояния с повышенной плотностью электронного заряда в межъядерном пространстве приводит к возникновению сил притяжения.

В основе гомеополярной связи лежит обменное взаимодействие или обменный эффект, обусловленный обменом атомов электронами и имеющий чисто квантовую природу. Силы такого взаимодействия называют обменными силами, а их энергия – *обменной энергией*. Важнейшая особенность обменных сил – зависимость от направления спинов электронов, осуществляющих связь между взаимодействующими атомами. Связь является сильной только, если спины антипараллельны. Гомеополярные связи определенным образом ориентированы в пространстве и образуются только между ближайшими соседними атомами.

Молекулы с гомеополярной связью бывают неполярными или полярными (дипольными) в соответствии с симметричным или асимметричным строением. Молекулы, в которых центры положительных и отрицательных зарядов совпадают, называют *неполярными*. Если же в молекулах центры противоположных по знаку зарядов не совпадают и находятся на некотором расстоянии друг от друга, то такие молекулы называют *полярными* или *дипольными*. Примеры неполярной и полярной молекул показаны на рисунке 1.4.

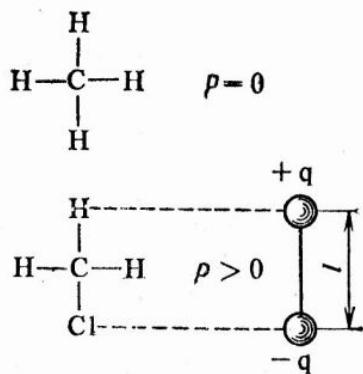


Рис. 1.6. Примеры непо-

а

Рисунок 1. 4 – Примеры неполярной (симметричной) (а) и полярной (несимметричной) (б) молекул.

Гомеоплярная связь типична для органических молекул. Вместе с тем она может наблюдаться и у твердых веществ неорганического происхождения, если кристаллические решетки состоят из атомов. Примерами подобных веществ являются алмаз, кремний, германий, карбид кремния и др.

Ковалентная связь характеризуется высокой прочностью. Подтверждением этому является высокая твердость и высокая температура плавления таких веществ как алмаз, карбид кремния.

### 1.2.3. Гетерополярная (ионная) связь

Этот тип связи возникает вследствие перехода валентных электронов от металлического атома к металлоидному металлу и электростатического притяжения разноименно заряженных ионов друг к другу. Этот вид химической связи реализуется в ионных кристаллах. Типичным примером ионных кристаллов являются галогидные соли щелочных металлов. На рисунке 1.5 показаны структуры кристаллов – хлористого натрия и хлористого цезия. Ионные решетки характеризуются высоким координационным числом, показывающим количество ближайших ионов противоположного знака. Например, для кристаллов NaCl координационное число равно 6, а для кристаллов CsCl – 8. В ионном кристалле комбинации противоположно заряженных ионов нельзя отождествлять с индивидуальными молекулами вследствие регулярного чередования в узлах решетки ионов. Правильнее считать весь монокристалл ионного соединения одной гигантской молекулой, в которой каждый ион испытывает сильное воздействие со стороны всех соседних частиц.

### 1.2.4. Металлическая связь

Металлическая связь существует в системах, построенных из положительных атомных остовов, находящихся в среде свободных коллективизированных электронов (рисунок 1.6, а). Притяжение между положительными атомными остовами и электронами обуславливает целостность металла.

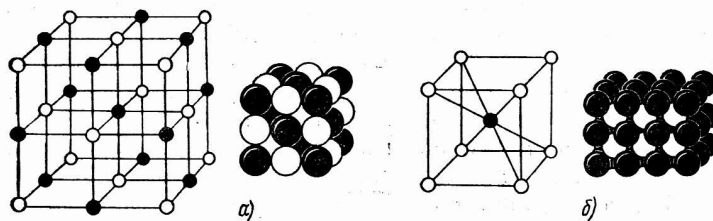


Рис. 1.8. Структура и плотная упаковка ионов хлористого натрия (а)

Рисунок 1.5 – Структура и плотная упаковка ионов хлористого натрия (а), структура и неплотная упаковка ионов хлористого цезия (б).

Металлическую связь можно рассматривать до некоторой степени как ковалентную связь, поскольку в основе лежит обобществление внешних валентных электронов. Однако специфика металлической связи состоит в том, что в обобществлении электронов участвуют все атомы кристалла, и обобществленные электроны не локализируются вблизи своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки, образуя

«электронный газ». Не имея локализованных связей, металлические кристаллы (в отличие от ионных) не разрушаются при изменении положений атомов, т. е. им свойственна пластичность (ковкость) при деформациях. Благодаря наличию свободных электронов металлы обладают высокими электро- и теплопроводностью.

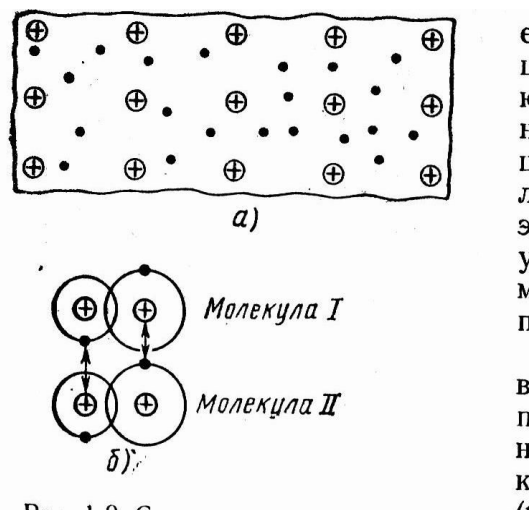


Рисунок 1.6 – Схема строения связей атомов металлического проводника (а) и образования межмолекулярной связи Ван-дер-Ваальса (б).

### 1.2.5. Молекулярная связь

Молекулярная связь или связь Ван-дер-Ваальса, наблюдается у ряда веществ между молекулами с ковалентным характером внутримолекулярного взаимодействия. Наличие межмолекулярного притяжения в этом случае возможно при согласованном движении валентных электронов в соседних молекулах (рисунок 1.6, б). В любой момент времени электроны должны быть максимально удалены друг от друга и максимально приближены к положительным зарядам (ядрам). Тогда силы притяжения валентных электронов ядром соседней молекулы оказываются сильнее сил взаимного отталкивания электронов оболочек этих молекул. Подобное притяжение между флуктуирующими электрическими диполями получило название дисперсионного взаимодействия. Связь Ван-дер-Ваальса является наиболее универсальной, она возникает между любыми частицами, но это слабая связь, энергия ее примерно на два порядка ниже энергии ионной и ковалентной связей. Поскольку дисперсионное взаимодействие слабое, то молекулярные связи проявляются лишь в случаях, если они возникают между атомами или молекулами. Молекулярная связь легко разрушается тепловым движением. Поэтому молекулярные кристаллы обладают низкими температурами плавления.

## 1.3. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

### 1.3.1. Кристаллы

Периодичность структуры является характерным свойством кристаллов. В периодической решетке выделяют элементарную ячейку, транслируя которую в пространстве получают представление о структуре всего кристалла. Образование каким-либо элементом или соединением определенной пространственной решетки зависит от размеров атомов и электронной конфигурации их внешних оболочек. Геометрически возможны 14 видов разных пространственных решеток, являющихся основой шести кристаллических систем, приведенных на рисунке 1.7 и в таблице 1.1. Геометрическая классификация кристаллов недостаточна для разделения структур, поскольку они могут различаться по двойному лучепреломлению, по пьезо- и пирозлектрическим свойствам и т. п. Это обусловлено различными видами симметрии, которые насчитывают 32 класса, а всего существует 230 возможных пространственных групп.

Кристаллические тела могут быть в виде отдельных крупных кристаллов – монокристаллов или состоять из совокупности большого числа мелких кристалликов (зерен). В случае поликристалла в пределах зерна атомы расположены периодически, но при переходе от одного зерна к другому на границе нарушается регулярное расположение частиц. Монокристаллы характеризуются анизотропией свойств. В поликристаллических телах анизотропия в большинстве случаев не наблюдается, однако с помощью специальной обработки могут быть получены текстурованные материалы с ориентированным расположением кристаллов. Промежуточным является блочное строение твердого тела. Так как монокристаллы анизотропны, то при определении свойств необходимо указать расположение кристаллографических плоскостей и направления в кристаллах. Для этого используют индексы Миллера.

### 1.3.2. Индексы Миллера

Допустим необходимо фиксировать в кристалле плоскость, которая пересекает три оси  $X, Y, Z$  в точках  $A, B, C$ . Обозначим расстояния  $OA, OB$  и  $OC$  (измеренные в единицах периода решетки) через  $H, K$  и  $L$ , а обратные им величины – через  $H', K'$  и  $L'$ . Наименьшие целые числа с теми же отношениями, что и между  $H',$

$K'$  и  $L'$ , обозначают символами  $h, k, l$  и называют индексами Миллера. Поскольку период решетки принят за единицу, все атомные плоскости представляют целыми числами или нулями. Пусть, например, значения  $H, K$  и  $L$  равны соответственно 1, 4 и 2, тогда числа  $H', K', L' - 1, 1/4$  и  $1/2$ , и индексы Миллера данной плоскости будут (412).

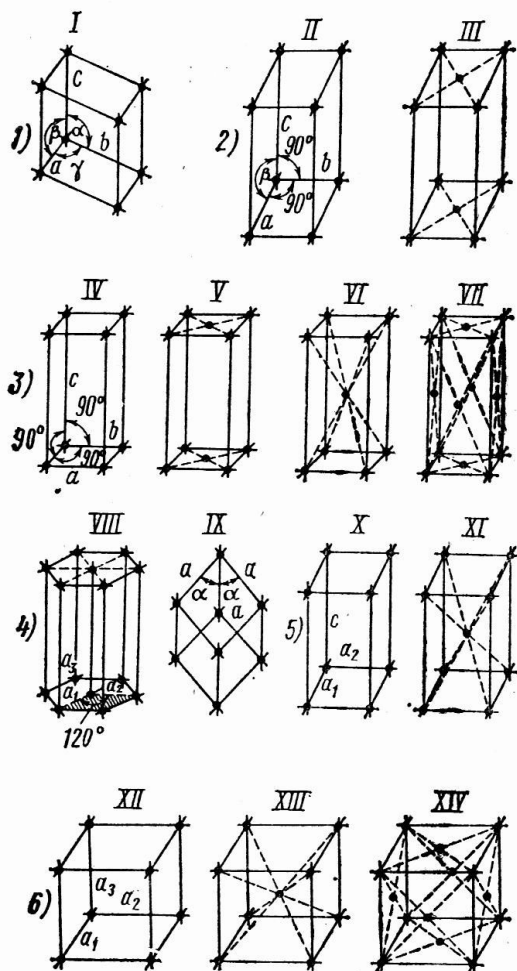


Рис. 1.10. Пространственные решетки

Рисунок 1.7 – Пространственные решетки шести кристаллических систем, соответствующих таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Пространственные решетки кристаллических систем

Кристаллическая система	Пространственная решетка	Соотношение между осевыми углами и осевыми единицами
1. Триклинная	I – простая	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2. Моноклинная	II – простая III – базоцентрированная	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
3. Ромбическая (орторомбическая)	IV – простая V – базоцентрированная VI – объемноцентрированная VII – гранецентрированная	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. Гексагональная	VIII – простая IX – ромбоэдрическая	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
5. Тетрагональная	X – простая XI – объемноцентрированная	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6. Кубическая	XII – простая XIII – объемноцентрированная XIV – гранецентрированная	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

В кубических кристаллах индексы (100) относятся к плоскости, параллельной осям  $Y$  и  $Z$ , индексы (010) – к плоскости, параллельной осям  $X$  и  $Z$ , а (001) – к плоскости, параллельной осям  $X$  и  $Y$ . В кристаллах с ортогональными осями эти плоскости вместе с тем перпендикулярны соответственно осям  $X, Y$  и  $Z$ .

Для обозначения направлений в кристалле применяют индексы в виде наименьших целых чисел. В отличие от обозначения плоскостей их пишут в квадратных скобках. В кубических кристаллах эти направления перпендикулярны плоскости с теми же индексами. Положительное направление оси  $X$  обозначают  $[100]$ , положительное направление оси  $Y$  –  $[010]$ , положительное направление оси  $Z$  –  $[001]$ , диагональ куба –  $[111]$  и т.д. Обозначения кристаллографических плоскостей и направлений приведены на рисунке 1.8.

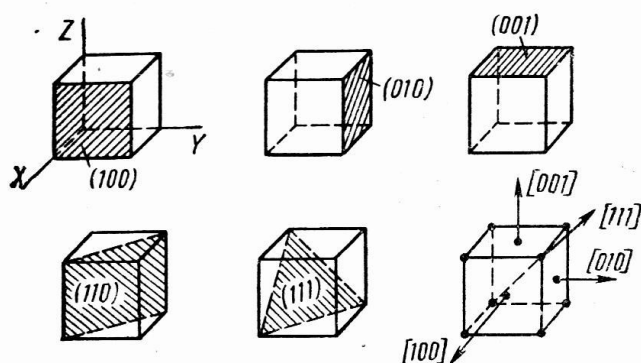


Рисунок 1.8 – Примеры обозначения кристаллографических плоскостей и направлений в кубических кристаллах с помощью индексов Миллера.

Рисунок 1.8 – Примеры обозначения кристаллографических плоскостей и направлений в кубических кристаллах с помощью индексов Миллера.

### 1.3.3. Дефекты в строении кристаллических тел

Кристаллов с идеально правильным строением в природе не существует. В реальных условиях наблюдаются те или иные отклонения от регулярного расположения частиц. Такие отклонения принято называть дефектами структуры. Их подразделяют на динамические (временные) и статические (постоянные) дефекты. *Динамические* дефекты возникают при механических, тепловых или электромагнитных воздействиях на кристалл, при прохождении через него потока частиц высокой энергии и т. п. Наиболее распространенным видом динамических дефектов являются фонолы – временные искажения регулярности решетки, вызванные тепловым движением атомов.

Среди *статических* дефектов различают атомные (точечные) и протяженные несовершенства структуры. Атомные дефекты могут проявляться в виде незанятых узлов решетки – вакансий, в виде смещений атома из узла в междоузлие, в виде внедрения в решетку чужеродного атома или иона. К протяженным дефектам относят дислокации, поры, трещины, границы зерен, микровключения другой фазы. Простейшими видами дислокаций являются краевая и винтовая дислокации. Некоторые разновидности дефектов показаны на рисунке 1.9.

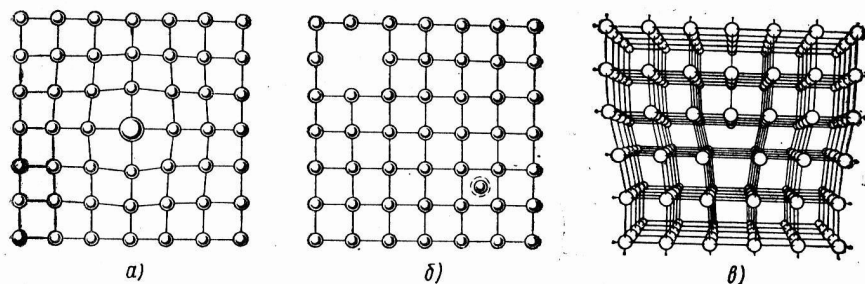


Рис. 1.12. Дефекты кристаллической решетки:

Рисунок 1.9 – Дефекты кристаллической решетки:  $a$  – замещающий (примесный) атом в узле решетки;  $b$  – пустой узел (вакансия) и собственный атом в междоузлии;  $c$  – перспективное изображение расположения атомов около краевой дислокации.

### 1.3.4. Полиморфизм

Некоторые твердые вещества обладают способностью образовывать не одну, а две и более кристаллические структуры, устойчивые при разных температурах и давлениях. Такое свойство материалов называют полиморфизмом, а кристаллические структуры называют полиморфными формами или аллотропными модификациями вещества. Модификацию, устойчивую при нормальной и более низкой температуре, принято обозначать буквой  $\alpha$ ; модификации, устойчивые при более высоких температурах, обозначают соответственно буквами  $\beta$ ,  $\gamma$  и т.д.

Полиморфизм широко распространен среди технических материалов и имеет большое значение для их обработки и эксплуатации. Практический интерес представляет полиморфизм углерода – существование его в виде алмаза или графита. В обычных условиях графит является более устойчивой модификацией, чем алмаз. Однако при повышении давления устойчивость алмаза растет, а графита падает, и при высоких давлениях

алмаз становится более устойчивым. Если при этом повысить температуру, чтобы увеличить подвижность атомов, то графит можно перевести в алмаз. На этом принципе основано получение искусственных алмазов, имеющих более высокую прочность и твердость, нежели природные кристаллы.

### 1.3.5. Стекла и другие аморфные тела

Не все твердые тела имеют кристаллическую структуру, хотя кристаллическое состояние большинства твердых тел является естественным, потому что энергия при упорядоченном расположении атомов меньше, чем в случае их нерегулярного расположения, а любая система стремится перейти в состояние с минимальной свободной энергией. Однако атомы не всегда имеют возможность располагаться упорядоченно в процессе затвердевания. Препятствием этому может быть резкое уменьшение скорости диффузии атомов при охлаждении среды. Твердые тела, которые имеют случайное хаотичное расположение частиц, называют *аморфными*. В отличие от кристаллов аморфные тела изотропны по свойствам, не имеют определенной температуры плавления и характеризуются достаточно широким температурным интервалом размягчения. Наглядным примером аморфных веществ могут служить стекла и многие пластики. В стеклах при отсутствии периодичности в строении наблюдается *ближний порядок*, т. е. закономерное расположение ближайших соседей относительно каждого атома. Стеклообразное состояние можно рассматривать как состояние сильно переохлажденной жидкости, т. е. жидкости с высокой вязкостью. Именно высокая вязкость ограничивает диффузионную активность атомов и препятствует образованию кристаллической фазы. Это состояние термодинамически неустойчиво. Поэтому при отжиге может происходить расстекловывание материала, т. е. переход в более устойчивое кристаллическое состояние.

## 1.4. ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Зонная теория является основой современных представлений о механизмах физических явлений, происходящих в твердом кристаллическом веществе при воздействии на него электромагнитного поля. Зонная теория твердого тела – это теория валентных электронов, движущихся в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки.

Отдельные атомы имеют дискретный энергетический спектр, т. е. электроны могут занимать лишь вполне определенные энергетические уровни. Одни уровни заполнены при нормальном, невозбужденном состоянии атома, на других уровнях электроны могут находиться только тогда, когда атом подвергнется внешнему энергетическому воздействию, т. е. когда он возбужден. Стремясь к устойчивому состоянию, атом излучает избыток энергии в момент перехода электронов с возбужденных уровней на уровни, на которых его энергия минимальна. На рисунке 1.10, а приведена схема энергетической диаграммы атома и полупроводника.

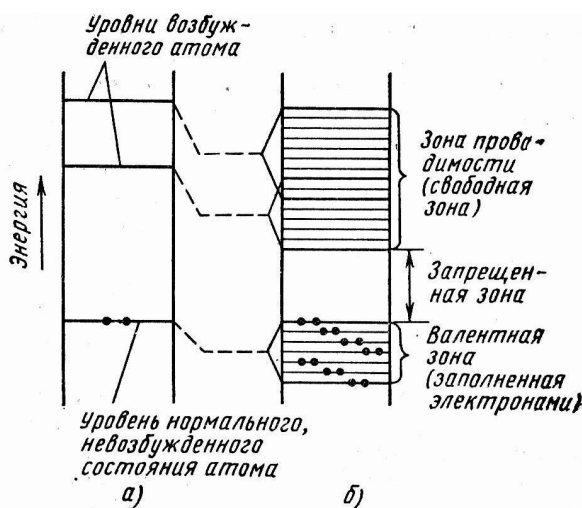


Рис. 1.13. Схема расположения энергетических уровней:  
 а – уединенного атома; б – неметаллического твердого тела

Рисунок 1.10 – Схема расположения энергетических уровней: а – уединенного атома; б – полупроводникового твердого тела.

### 1.4.1. Обменное взаимодействие

При конденсации газообразного вещества в жидкость, а также при образовании кристаллической решетки твердого тела все имеющиеся у атомов электронные уровни (как заполненные электронами, так и незаполненные) несколько смещаются вследствие действия соседних атомов друг на друга. При сближении атомов происходит перекрытие электронных оболочек, что в свою очередь изменяет характер движения электронов. Благодаря перекрытию оболочек электроны могут без изменения энергии посредством обмена



переходить от одного атома к другому, т. е. перемещаться по кристаллу. Обменное взаимодействие имеет чисто квантовую природу и является следствием неразличимости электронов. В этом случае нельзя говорить о принадлежности того или иного электрона определенному атому – каждый валентный электрон принадлежит всем атомам кристаллической решетки одновременно. Иными словами, при перекрытии электронных оболочек происходит обобществление электронов.

#### 1.4.2. Энергетические зоны

Вследствие обменного взаимодействия дискретные энергетические уровни изолированного атома расщепляются в энергетические зоны, как это показано для неметаллического твердого тела на рисунке 1.10, б. Разрешенные энергетические зоны разделены запрещенными интервалами энергии. Ширина разрешенных энергетических зон не зависит от размеров кристалла, а определяется природой атомов, образующих твердое тело, и симметрией кристаллической решетки. Обозначим через  $\mathcal{E}_A$  энергию обменного взаимодействия между двумя соседними атомами. Для кристаллов с простой кубической решеткой, где каждый атом имеет 6 ближайших соседей, расщепление уровней в зоны составит  $12 \mathcal{E}_A$ . Для гранцентрированной решетки (первая координационная сфера состоит из 12 атомов) ширина энергетической разрешенной зоны составит  $24 \mathcal{E}_A$ , а в объемно-центрированной (у каждого атома 8 соседей) –  $16 \mathcal{E}_A$ . Поскольку обменная энергия  $\mathcal{E}_A$  зависит от степени перекрытия электронных оболочек, то уровни энергии внутренних оболочек, локализованных вблизи ядра, расщепляются меньше, чем уровни валентных электронов. Расщеплению в зону подвержены не только нормальные (стационарные), но и возбужденные энергетические уровни. Ширина разрешенных зон при перемещении вверх по энергетической шкале возрастает, а величина запрещенных энергетических зазоров соответственно уменьшается.

#### 1.4.3. Распределение электронов по энергетическим уровням

В соответствии с принципом Паули на каждом энергетическом уровне может находиться не более двух электронов, причем с противоположным направлением спинового магнитного момента. Поэтому число электронных состояний в зоне оказывается конечным и равным числу соответствующих атомных состояний. Конечным является и число электронов, заполняющих данную энергетическую зону, что играет важную роль в формировании энергетического спектра кристалла.

Подобно энергетическим уровням в изолированных атомах энергетические зоны могут быть полностью заполненными, частично заполненными и свободными. Внутренние оболочки в изолированных атомах заполнены, поэтому соответствующие им зоны также заполнены.

Самую верхнюю из заполненных электронами зон называют *валентной*. Эта зона соответствует энергетическим уровням электронов внешней оболочки в изолированных атомах. Ближайшую к ней свободную, незаполненную электронами зону называют зоной *проводимости*. Взаимное положение этих двух зон определяет большинство процессов, происходящих в твердом теле.

#### 1.4.4. Зонная теория

Характер энергетического спектра у металлических проводников, полупроводников и диэлектриков различен. В металлических проводниках валентная зона заполнена полностью или перекрывается с зоной проводимости. В полупроводниках и диэлектриках зона проводимости и валентная зона разделены некоторым энергетическим зазором, называемым запрещенной зоной. Формально к полупроводникам относят вещества, у которых запрещенная зона меньше 3 эВ. Вещества с более широкой запрещенной зоной относят к диэлектрикам. У реальных диэлектриков ширина запрещенной зоны может достигать 10 эВ.

Согласно зонной теории, электроны валентной зоны имеют практически одинаковую свободу движения во всех твердых телах независимо от того, являются ли они металлами или диэлектриками. Движение осуществляется путем туннельного перехода электронов от атома к атому.

Для объяснения различий в электрических свойствах материалов необходимо учитывать разную реакцию электронов заполненной и незаполненной зон на внешнее электрическое поле. Внешнее электрическое поле стремится нарушить симметрию в распределении электронов по скоростям, ускоряя электроны, движущиеся в направлении действующих электрических сил, и замедляя частицы с противоположно направленным импульсом. Однако подобное ускорение и замедление связано с изменением энергии электронов, что должно сопровождаться их переходом в новые квантовые состояния. Такие переходы могут осуществляться лишь в том случае, если в энергетической зоне есть свободные уровни.

В металлах, где зона проводимости не полностью укомплектована электронами, даже слабое поле способно сообщить электронам достаточный импульс, чтобы вызвать их переход на близлежащие свободные уровни. По этой причине металлы являются хорошими проводниками электрического тока.

В полупроводниках и диэлектриках при температуре 0 К все электроны находятся в валентной зоне, а зона проводимости абсолютно свободна. Электроны полностью заполненной зоны не могут принимать участия в создании электрического тока. Для появления электропроводности необходимо часть электронов

перевести из валентной зоны в зону проводимости. Энергии электрического поля недостаточно для осуществления такого перехода, требуется более сильное энергетическое воздействие, например, нагревание твердого тела.

Средняя кинетическая энергия тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке приблизительно равна  $(3/2)kT$ . При комнатной температуре эта величина составляет 0,04 эВ, что меньше ширины запрещенной зоны. Тепловая энергия неравномерно распределяется между частицами. В каждый момент времени имеется небольшое число атомов, у которых амплитуда и энергия тепловых колебаний значительно превышают среднее значение. В процессе тепловых колебаний атомы взаимодействуют не только друг с другом, но и с электронами, передавая им часть тепловой энергии. Именно за счет таких тепловых флуктуаций некоторые из электронов могут перейти из валентной зоны в зону проводимости. Чем выше температура и меньше запрещенная зона, тем выше интенсивность переходов. У диэлектриков запрещенная зона может быть настолько велика, что электронная электропроводность не играет определяющей роли.

При каждом акте возбуждения и перехода электронов в зону проводимости появляются энергетические вакансии в распределении электронов по состояниям валентной зоны, называемые «дырками». Во внешнем электрическом поле дырка движется противоположно движению электрона, т. е. ведет себя как некоторый положительный заряд с отрицательной эффективной массой. Таким образом, дырки участвуют в осуществлении действия валентных электронов в процессе электропроводности.

Процесс перехода электронов в свободное состояние сопровождается и обратным явлением, т. е. возвратом электронов в нормальное состояние. В результате в веществе при любой температуре наступает динамическое равновесие, т. е. количество электронов, переходящих в свободную зону, становится равным количеству электронов, возвращающихся обратно в нормальное состояние. С повышением температуры число свободных электронов в полупроводнике возрастает, а с понижением температуры до абсолютного нуля – убывает вплоть до нуля. Значит, вещество полупроводник, представляющее собой при одних температурах диэлектрик, при других, более высоких, приобретает проводимость, т. е. приобретает новое качественное состояние вещества.

Различие между проводимостями двух типов материалов – металлов и неметаллов – наиболее значительно при температурах, близких к абсолютному нулю; различие же между двумя классами неметаллов – полупроводниками и диэлектриками – исчезает по мере приближения температуры к абсолютному нулю.

Электроны, находящиеся в зоне проводимости, нельзя считать абсолютно свободными. Эти электроны взаимодействуют с периодическим потенциальным полем кристаллической решетки. При математическом описании поведения электронов в зоне проводимости используют понятие эффективной массы. Эффективная масса не определяет ни инерционных, ни гравитационных свойств электрона. Однако, вводя понятие эффективной массы, можно движение реального электрона в кристалле с массой  $m_a$  описывать как движение абсолютно свободного электрона, т. е. эффективная масса учитывает сложный характер взаимодействия электрона с кристаллической решеткой в результате его движения под действием силы внешнего электрического поля.

Ширина запрещенной зоны меняется с изменением температуры. Это происходит по двум основным причинам: из-за изменения амплитуды тепловых колебаний атомов решетки и из-за изменения межатомных расстояний, т. е. объема тела. С ростом температуры возрастает амплитуда тепловых колебаний атомов, увеличивается степень их взаимодействия и степень расщепления энергетических уровней. Поэтому разрешенные зоны становятся шире, а запрещенные – соответственно уже. Изменение ширины зоны происходит и при оказании давления на кристалл, поскольку при этом изменяются межатомные расстояния.

Энергию, необходимую для перевода электрона в свободное состояние или для образования дырки, могут дать и другие источники энергии, например, поглощенная материалом энергия света, энергия потока электронов и ядерных частиц, энергия электрических и магнитных полей, механическая энергия и т. д. Увеличение числа свободных электронов или дырок под воздействием какого-либо вида энергии способствует повышению электропроводности, увеличению тока, появлению электродвижущих сил.

Примеси и точечные дефекты, нарушающие строгую периодичность структуры, создают особые энергетические уровни, которые располагаются в запрещенной зоне идеального кристалла. Если примесные атомы или дефекты расположены достаточно далеко друг от друга, то взаимодействие между ними отсутствует. Поскольку туннельные переходы электронов между удаленными примесными атомами практически невозможны, то дополнительные электронные состояния локализованы в определенном месте решетки, т. е. на дефекте структуры. При достаточно высокой концентрации примесных атомов расстояния между ними сравнимы с размерами атомов, благодаря чему возможно перекрытие электронных оболочек ближайших атомов примеси. В этом случае дискретные энергетические уровни примесей расщепляются в энергетическую зону примесных состояний, способную обеспечить проводимость, если не все уровни в этой зоне заполнены электронами. Таким образом, электрические свойства всех твердых тел определяют теоретически с единой точки зрения – энергия возбуждения носителей заряда или энергия активации электропроводности равна нулю у металлов и непрерывно возрастает у полупроводников, условно переходящих при увеличении этой энергии в ряд диэлектриков. Следует отметить, что зонная теория строго

применима к твердым телам с ковалентными и металлическими связями.